

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **07216482 A**  
(43) Date of publication of application: **15.08.1995**

(51) Int. Cl **C22C 19/05**

(21) Application number: **06038999**  
(22) Date of filing: **25.01.1994**

(71) Applicant: **DAIDO STEEL CO LTD**  
(72) Inventor: **NODA TOSHIHARU**  
**OKABE MICHIO**

**(54) ALLOY FOR EXHAUST VALVE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce an alloy for highly efficient exhaust valve, having strength higher than that of the conventional exhaust valve material of high strength Ni-base superalloy (NCF751) and excellent in workability as well as in high temp. corrosion resistance.

**CONSTITUTION:** This alloy has a composition consisting of, by weight, 0.01-0.20% C,  $\leq 2\%$  Si,  $\leq 2\%$  Mn, 15-25% Cr, 0.5-3.0% Mo+1/2W, 0.3-3.0% Nb+Ta, 1.5-3.5% Ti, 0.5-2.5% Al, 5-15% Fe, 0.01-0.10% Zr, 0.0010-0.02% B, 0.001-0.03% Ca and/or 0.001-0.03% Mg, and the balance Ni (Co can be substituted for a part of Ni) and satisfying, by atom,  $Al+Ti+Nb+Ta=6.0$  to 7.0%. Further, if necessary, 0.2-1.0% V can be incorporated.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-216482

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 2 2 C 19/05

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-38999

(22)出願日 平成6年(1994)1月25日

(71)出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72)発明者 野田 俊治

岐阜県多治見市脇之島町4丁目20番地の11

(72)発明者 岡部 道生

愛知県知多市旭桃台137番地

(54)【発明の名称】 排気バルブ用合金

(57)【要約】

【目的】従来の高強度Ni基超合金排気バルブ材 (NC F 7 5 1) よりも高強度かつ、耐高温腐食性に優れ、良好な加工性を備えた高性能排気バルブ用合金を提供する。

【構成】本願高性能排気バルブ用合金は重量でC: 0. 01~0. 20%、Si: 2%以下、Mn: 2%以下、Cr: 15~25%、Mo+1/2W: 0. 5~3. 0%、Nb+Ta: 0. 3~3. 0%、Ti: 1. 5~3. 5%、Al: 0. 5~2. 5%、Fe: 5%~15%、Zr: 0. 01~0. 10%、B: 0. 0010~0. 02%、とCa: 0. 001~0. 03%、Mg: 0. 001~0. 03%から選ばれる1種または2種を含み、かつ原子%でAl+Ti+Nb+Ta=6. 0~7. 0%、残部Ni (Niの一部はCoで置換可能) となる。また、必要に応じてV: 0. 2~1. 0%含有させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】本発明の排気バルブ用合金は、重量%で

C: 0.01~0.20%

Si: 2%以下

Mn: 2%以下

Cr: 15~25%

Mo+1/2W: 0.5~3.0%

Nb: 0.3~3.0% (Nbの一部はTaで置き換えられる)

Ti: 1.5/3.5%

Al: 0.5~2.5%

Fe: 5%~15%

Zr: 0.01~0.20%

B: 0.0010~0.02%

Ca: 0.001~0.03%, Mg: 0.001~

0.03%の内、1種または2種原子%で

Al+Ti+Nb+Ta=6.0~7.0%

残: Ni (Niの一部はCoで置き換えられる)

からなること特徴とする排気バルブ用合金

【請求項2】請求項1の排気バルブ用合金において、Vを0.2~1.0重量%含有させたことを特徴とする排気バルブ用合金

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車および船用エンジンの排気バルブ用材料のほか、高温用ばねおよび排気ガス浄化触媒用メッシュ材用線材ならびに各種加熱炉用治具部品に適用可能である。

【0002】

【従来技術】近年、エンジンの高出力・高回転化のため、エンジンバルブの多弁化（例えば1気筒毎に4本）および細径化が進んでいる。これまで、ガソリンエンジンでは、高Mn系のオーステナイト耐熱鋼SUH35 (Fe-9Mn-21Cr-4Ni-0.5C-0.4N) が広く使用されてきた。

【0003】しかし、上記の理由により、最近では高強度排気バルブとしてNi基超合金NCF751 (Ni-15.5Cr-0.9Nb-1.2Al-2.3Ti-7Fe-0.05C) が使用されてきたが、近年の高出力・高回転エンジンへの適用には800℃以上の高温強度が十分でないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在、エンジンバルブに要求される重要な特性としては、高温引張強度、クリープ強度、高温疲労強度および高温腐食特性がある。この中でも、高温疲労強度は最も重要視される特性である。

【0005】前述のNCF751はSUH35に比べ明らかに800℃までは高温強度に優れているが、800℃を越えると疲労強度が低下し、850℃になるSUH

35に近い強度に、900℃ではSUH35よりも強度が低下するという問題がある。

【0006】また高温腐食においては、四エチル鉛を添加して高オクタン化を図った有鉛ガソリンを使用する場合に、燃焼生成物としてバルブ表面に生成するPbOおよびPbSO<sub>4</sub>によりPbOアタックおよびSアタックの複合腐食を受ける。このような場合、NCF751のように73%ものNiを含む高Ni合金は鉄基合金のSUH35に比べ腐食が大きいという問題がある。

【0007】さらに、NCF751は高価なNiを73%も含み、SUH35等と比べ非常に高価な材料である。そこで、本発明では、Ni基超合金NCF751よりも高強度かつ、耐高温腐食性に優れ、良好な加工性を備え、さらにコストパフォーマンスはNCF751と同等あるいはそれ以上の排気バルブ用合金を開発することを目的とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記のような、問題点を解決すべく本発明においては次のような観点から新しい合金を開発するに至った。

【0009】1) これまでNi基超合金の高温強化は、強度の逆温度依存性を有するγ'相 {Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)}の析出によって行われてきた。しかし、γ'相を多量に析出させると、塑性加工が不可能となり鍛造によって素材の加工ができなくなる不都合がある。現用高強度エンジンバルブ合金NCF751においては、γ'が14~15体積%析出している。そこで、γ'相の体積率と高温での熱間加工性について鋭意研究した結果、20体積%以上析出すると高温でエンジンバルブへの加工が難しいことが明らかになった。そこで、本発明合金においては、γ'相形成元素である、Al、Ti、NbおよびTaの添加量をコントロールして、γ'相が20体積%以上にならないようにコントロールしている。

【0010】2) 高温強度は上述のγ'相ばかりでなく、マトリックスであるオーステナイトの固溶強化によっても図ることができる。そこで、本発明においては、WおよびMoによる固溶強化を行っている。

【0011】3) 前述のようにNCF751はPbO/PbSO<sub>4</sub>の複合腐食特性が悪い。そこで、この複合腐食特性をFe、CrおよびWの積極的な添加により改善した。また、Niに比べコストの低いFeの添加は合金のコスト低減にも効果がある。そこで本発明では、高温強度を害さない範囲でFeを加え、コストの上昇を防いでいるのが特長である。

【0012】すなわち、本発明の排気バルブ用合金は、重量%で

C: 0.01~0.20%

Si: 2%以下

Mn: 2%以下

Cr: 15~25%

Mo+1/2W: 0.5~3.0%

Nb: 0.3~3.0% (Nbの一部はTaで置き換えられる)

Ti: 1.5~3.5%

Al: 0.5~2.5%

Fe: 5%~15%

Zr: 0.01~0.10%

B: 0.0010~0.02%

Ca: 0.001~0.03%, Mg: 0.001~0.030%の内、1種または2種原子%で

Al+Ti+Nb+Ta=6.0~7.0%

残: Ni (Niの一部はCoで置き換えられる)

からなること特徴とする排気バルブ用合金

【0013】

【作用および発明の効果】この発明による排気バルブ用合金の成分組成範囲の限定理由は以下の通りである。

【0014】C: 0.01~0.20%

Cは、Ti、NbおよびCrと結合して炭化物を形成し、高温強度を改善する。そして、このような効果を得るためには少なくとも0.01%以上の添加が必要である。しかし、多量の添加は延性低下をきたし、熱間加工性を悪化させるため上限を0.20%とした。

【0015】Si: 2%以下

Siは脱酸元素として添加されるばかりでなく、耐酸化性を改善する元素でもある。しかし、多量に添加すると延性の低下をきたすため、上限を2%とした。

【0016】Mn: 2%以下

MnはSiと同様に脱酸元素として添加されるが、多量に添加すると高温酸化特性が悪くなるばかりでなく、延性を害する $\eta$ 相(Ni<sub>3</sub>Ti)の析出を助長するため、上限を2%とした。

【0017】Cr: 15~25%

Crは、高温酸化および腐食を改善する元素である。十分な耐高温酸化および腐食特性を維持するためには、15%以上が必要であるが25%以上を越えるとオーステナイト相が不安定になり脆化相の $\sigma$ および $\alpha$ 相が析出し延性が低下する。そこで、上限を25%にした。

【0018】Mo+1/2W: 0.5~3.0%

MoおよびWはオーステナイト相に固溶し、固溶強化によって高温強度を高める元素である。また、WはPbO腐食ばかりでなく、PbO/PbSO<sub>4</sub>による複合腐食を低減させる効果も有している。WはMoの原子量の2倍を有しているため、固溶強化の効果は同一重量%では1/2である。そしてこのような効果が現れるためには最低0.5%以上の添加が必要である。一方添加し過ぎると熱間加工性を低下させるばかりでなく、Crの場合と同様に脆化相が析出し延性が低下するため上限を3%とした。尚、本発明ではMoおよびWのいずれか一方が有効量以下である場合も含まれる。すなわち、高耐食性を必要とする場合はWを高めに、また低コストを必要と

する場合にはWの添加を省略する等、要求に応じて添加量の調整が可能である。

【0019】Nb: 0.3~3.0%

NbはNi基超合金の析出強化相である $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>(Al、Ti、Nb、Ta))を形成する元素であり、 $\gamma'$ 相の強化を図るばかりでなく、 $\gamma'$ 相の粗大化を防ぐ効果がある。しかし、これらの効果を得るためには、最低0.3%以上の添加が必要である。一方、添加し過ぎると $\delta$ 相(Ni<sub>3</sub>(Nb、Ta))が析出して延性低下をきたす。そこで、上限を3.0%とした。なお、TaもNbと同様の効果を有しているが、高価な元素であるため本発明では対象としない。しかし、Nb原料中にTaが含まれることがあるため、Nbの一部をこの原料中に含まれるTaで置き換えても良い。

【0020】Ti: 1.5~3.5%

TiはNiと結合して $\gamma'$ 相を形成し、 $\gamma'$ 相を強化する元素である。また、Tiの添加によって $\gamma'$ 相の時効析出硬化が促進される。しかし、このような効果が十分現れるためには最低1.5%の添加が必要である。また、過剰な添加は脆化相の $\eta$ 相を析出させる結果となり、延性の低下をまねく。そこで添加の上限を3.5%とした。

【0021】Al: 0.5~2.5%

AlはNiと結合して $\gamma'$ 相を形成する最も重要な元素である。しかし、添加量が少なくすると $\gamma'$ の析出量が十分でなく、また、TiやNb、Taが多量に存在する場合は、 $\gamma'$ 相が不安定になり $\eta$ 相や $\delta$ 相が析出し脆化を起こすため、最低0.5%以上の添加が必要である。一方、添加量が多くなると熱間加工性が悪くなり、バルブへの成形が不可能になるためその上限を2.5%とした。

【0022】Fe: 5~15%

Feは前述のPbO/PbSO<sub>4</sub>による高温複合腐食を改善する効果を有する。また、合金のコスト低減の観点からは必須の元素である。しかし、Feは高温強度の観点からは積極的に添加する元素ではない。これまでの研究の結果では、15%以上のFeの添加は高温強度を低下させることが判明している。そこで、Feの上限を15%とした。また、添加量を5%以下にすると、高温複合腐食が大きくなるばかりでなく、溶解原料として安価なスクラップやW、Mo、Nb等のFeを含む安価な母合金を多量に使用することができなくなり、製造コストが著しく高くなる。そこで下限を5%とした。

【0023】B: 0.001~0.02%

Bは結晶粒界に偏析してクリープ強度を高めるほか、熱間加工性を改善する効果を有する元素である。このような効果が十分現れるためには0.001%以上の添加が必要である。しかし、過剰の添加は熱間加工性を害するため添加の上限を0.02%とした。

【0024】Zr: 0.01から0.20%

ZrはB同様粒界に偏析してクリープ強度を高める効果を有する。このような効果が十分現れるためには0.01%以上の添加必要である。しかし、過剰の添加はクリープ特性を害するため添加の上限を0.20%とした。

【0025】Mg:0.001~0.03%

Ca:0.001~0.03%

これらの元素は溶解時に脱酸、脱硫元素として添加される元素であり、Caは残留硫黄を硫化物として固定し、熱間加工性を改善する効果がある。また、Mgはクリープ破断強度および延性を改善する効果を有する。しかし、いずれの元素も添加し過ぎると熱間加工性を劣化させるため、Mgについては0.001~0.03%、Caについては0.001~0.03%の上限を設定した。

【0026】Ni:残

Niはマトリックスであるオーステナイトを形成する主元素であり、耐熱性および耐食性を向上させる元素である。また、析出強化相である $\gamma'$ 相を形成する元素でもある。そこで、Niを残とした。この場合、Niの一部をCoで置き換えても目標の特性を損なうことはない。

【0027】

Al+Ti+Nb+Ta:原子%で6.0~7.0%  
前述したようにAl, Ti, NbおよびTaは $\gamma'$ 相の構成元素である。したがって十分なNi量が存在する場合、 $\gamma'$ 相の析出体積率はこれら元素の原子%の総和に比例する。また、高温強度は $\gamma'$ 相の体積率に比例することから、これら元素の原子%の総和に比例して高温強度は増加する。しかし、 $\gamma'$ 相の体積率が20%を越えると熱間加工性が著しく低下する。そこで、これら元素の総量の上限を7.0%に設定した。また、総量が6.0%以下になると本発明が目的とする十分な強度を発揮することができない。そこで下限を6.0%に設定した。

【0028】V:0.2~1.0%

VはMoやWと同様にオーステナイト相に固溶し、固溶強化によって高温強度を高める元素である。また、Cと結合し安定なMC炭化物物であるVCを形成し、炭化物の安定化を図る。さらに、オーステナイト相の延性を高める効果がある。このような効果が現れるためには、0.2%以上の添加が必要であり、1%を越えると逆に延性が低下する。そこで添加量の上限を1.0%とした。

【0029】

【実施例】表1に示す本発明合金10種と比較合金4種および従来材NCF751について、真空誘導炉溶解を行い、30kgのインゴットに casting した。これらのインゴットを1160℃で16時間ソーキング処理後、鋳肌部を皮削りし、1160から900℃の温度範囲で鍛造および圧延を実施して直径16mmの丸棒にした。

【0030】この丸棒に1050℃x30分/油冷の固溶化熱処理を実施し、750℃x4hr/空冷の時効熱

処理を行った後、高温高速引張試験、高温引張試験、回転曲げ疲労試験および高温腐食試験を行った。その結果を表2に示す。

【0031】なお、合金12については鍛造時に割れが発生、さらに合金15については圧延時に一部割れが発生したため、これらの残材より試験片を採取し各種試験を実施した。

【0032】1) 高温高速引張試験

高温高速引張試験は、50℃間隔で800℃~1250℃の間で、50mm/sの引張速度で実施した。表1に発明合金、従来合金および実験合金の高温高速引張試験結果をもとに、バルブ傘部の鍛造加工に必要な60%以上の絞が得られる加工温度範囲を示した。

【0033】これによると本発明合金、従来合金および実験合金の13、14は250℃以上の良好な加工温度範囲を有しているが、Al+Ti+Nb+Ta量が7.0原子%よりも大きい合金12では $\gamma'$ 相が多量に析出し、加工温度範囲が150℃と小さく鍛造時に割れが発生した。

【0034】また、熱間加工性を改善するBの添加を行わなかった合金15も加工温度範囲が230℃と小さく、圧延時に一部に割れが発生した。さらに、Vを添加した本発明合金10は発明合金の中で最も大きな加工温度範囲を示した。

【0035】2) 高温引張試験および回転曲げ疲労試験結果

表1に850℃における引張試験結果および回転曲げ疲労試験結果を示す。これによれば、本発明合金は従来合金よりも0.2%耐力、引張強度および $10^7$ 回回転曲げ疲れ強さが高いことがわかる。合金12は本発明合金よりも高い強度を示しているが前述したように $\gamma'$ 相析出量が多いため熱間加工性が悪く鍛造時に割れが発生している。また合金15は本発明合金と同程度の強度を示しているが、前述したようにBの添加がないため熱間加工性が悪く圧延時に割れが発生している。

【0036】また、比較合金13はAl+Ti+Nb+Ta量が6.0以下のため析出 $\gamma'$ 相が少なく従来合金と同程度の強度しか示していないのがわかる。

【0037】3) 高温腐食試験結果

高温腐食試験はPbOとPbSO<sub>4</sub>を4対6の割合で配合した混合灰を用い、920℃で1時間の腐食試験を行った後、腐食減量を測定して行った。試験結果を表2に示した。

【0038】これによれば本発明合金は従来合金に比べ腐食減量が少なく高温腐食特性に優れているのがわかる。一方Feの少ない比較合金14は、本発明合金と同程度の熱間加工性および強度を示したが、高温腐食特性は従来合金よりも劣っていることがわかる。

【0039】表1

【0040】表2

合金		化学組成 (wt%)														Al+Ti+Nb (at%)
	N o.	C	Cr	W	Mo	Nb	Ti	Al	Fe	Zr	B	Mg	Ca	V		
本発明合金	1	0.03	18.1	0.98	1.52	1.21	2.58	1.41	6.3	0.04	0.004	0.006	-	-	6.8	
	2	0.05	16.2	0.54	1.02	1.95	2.39	1.23	8.2	0.06	0.005	0.005	-	-	6.6	
	3	0.06	18.9	0.00	0.99	1.05	2.62	1.38	8.1	0.05	0.006	0.002	-	-	6.6	
	4	0.04	18.5	0.00	0.91	1.20	3.20	1.00	8.0	0.03	0.005	0.004	-	-	6.6	
	5	0.05	21.2	0.49	1.01	0.98	2.58	1.32	6.5	0.05	0.007	0.006	0.005	-	6.4	
	6	0.06	16.1	0.99	0.98	0.82	2.61	1.39	13.2	0.05	0.005	0.005	0.004	-	6.5	
	7	0.05	17.9	1.02	0.99	0.84	1.82	1.78	10.1	0.07	0.003	0.007	0.005	-	6.4	
	8	0.03	16.0	0.98	1.52	1.03	2.47	1.29	7.9	0.05	0.005	0.002	0.008	-	6.4	
	9	0.07	23.1	1.92	0.82	0.83	2.60	1.33	5.9	0.05	0.005	0.006	0.002	-	6.3	
	10	0.05	18.5	0.00	0.98	0.98	2.57	1.32	8.2	0.04	0.005	0.006	0.006	0.5	6.4	
従来合金	11	0.05	15.4	0.00	0.00	0.91	2.31	1.19	7.0	-	0.005	-	-	-	5.8	
比較合金	12	0.05	18.1	0.98	0.98	0.83	2.81	1.61	8.1	0.05	0.005	0.005	0.004	-	7.2	
	13	0.05	18.0	1.02	0.99	0.81	2.27	1.20	8.0	0.05	0.005	-	-	-	5.7	
	14	0.05	18.1	0.00	1.18	1.06	2.59	1.33	1.1	0.05	0.003	-	-	-	6.5	
	15	0.06	18.6	0.00	1.51	1.17	2.58	1.38	6.0	-	-	-	-	-	6.6	

注：合金1～15のSiは0.010～0.30%、Mnは0.20～0.50%の範囲である。

合金	No.	熱間加工 温度範囲 (°C)	850°C引張特性			850°C回転曲疲れ限度 1×10 <sup>7</sup> 回 (MPa)	高温腐食特性 腐食減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
			0.2%PS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)		
本発明合金	1	271	531	668	7.2	291	592
	2	267	497	636	6.9	275	678
	3	305	505	643	8.2	279	626
	4	302	512	650	8.4	282	637
	5	280	497	636	7.6	275	480
	6	259	497	636	7.3	275	596
	7	263	487	626	9.1	270	535
	8	250	486	625	8.1	270	672
	9	305	489	628	7.1	291	217
	10	312	502	641	7.3	278	642
従来合金	11	310	425	567	10.2	137	707
比較合金	12	150	562	697	5.1	314	542
	13	283	433	575	10.2	167	542
	14	271	493	631	8.9	234	714
	15	230	506	644	6.1	240	689

【0041】

【発明の効果】したがって、本発明においては従来の排気バルブ用超合金 Incone1751よりも高強度で

かつ耐食性に優れた排気バルブ用超合金を提供することができ、高性能、高出力エンジンの排気バルブに適用して極めて有効である。